

CF0 17604

US/sug

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10/670,242
September 26, 2003
Hiroyuki OGINO et al.
IMAGE FORMING PROCESS.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月30日

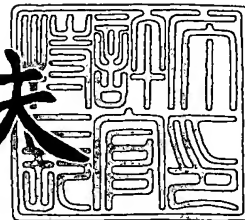
出願番号
Application Number: 特願2002-287624
[ST. 10/C]: [JP2002-287624]

出願人
Applicant(s): キヤノン株式会社

2003年10月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3086584

【書類名】 特許願

【整理番号】 4801028

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明の名称】 画像記録物の形成方法、該方法による画像記録物及び該方法に用いる液体組成物

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 伊藤 雅教

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 荻野 博幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 澤田 崇

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 高山 日出樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 砂田 宗克

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 浅川 浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 永島 斉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 浦和 茂登男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 高田 陽一

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録物の形成方法、該方法による画像記録物及び該方法に用いる液体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 画像の少なくとも一部に被覆層を有する画像記録物の形成方法であって、

水性媒体と、下記一般式（1）で表される構造を有する高分子と、を含む液体組成物を用意する工程と、

記録媒体の有するインク受容層にインクジェット記録法によりインクを付与して形成した画像を有し、該インク受容層中に多価金属イオンを含む画像記録物を用意する工程と、

該記録物の画像上の少なくとも一部に前記液体組成物を付与し、該液体組成物中に含有される高分子を前記インク受容層中に含まれる多価金属イオンにより不溶化させることにより該液体組成物の付与位置に被覆層を形成する工程と、を有することを特徴とする画像記録物の形成方法。

—COOA・・・（1）

（但し、式中のAはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。）

【請求項 2】 前記高分子がアクリル酸系単量体からなる単位を含むビニル共重合体である請求項 1 に記載の形成方法。

【請求項 3】 前記高分子が紫外線吸収能を有する単量体からなる単位を含有する請求項 1 に記載の形成方法。

【請求項 4】 前記液体組成物が、エチレンオキサイドを持った界面活性剤を含有する請求項 2 に記載の形成方法。

【請求項 5】 前記記録媒体がアルミナ水和物を含む多孔質インク受容層を有し、かつ前記多価金属イオンとして、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオン及びジルコニウムイオンの少なくとも1種を含む請求項1～4 に記載の形成方法。

【請求項 6】 前記インク受容層中の多価金属イオン濃度が0.01～1.

0 (mol/L) の範囲にある請求項 1、2 及び 5 のいずれかに記載の形成方法。

【請求項 7】 記録媒体のインク受容層にインクジェット記録法によりインクを付与して形成された画像の少なくとも一部に被覆層を形成するための液体組成物であって、

水性媒体と、下記一般式 (1) で表される構造を有する高分子と、を含み、該高分子が、前記画像が形成されているインク受容層中の多価金属イオンによって不溶化し得る状態で該水性媒体に溶解していることを特徴とする液体組成物。

$$-COOA \cdots (1)$$

(但し、式中の A はアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。)

【請求項 8】 請求項 1 記載の画像記録物の形成方法によって得られたものであることを特徴とする画像記録物。

【請求項 9】 前記画像上に形成された被覆層が、該被覆層が、該画像の表層に含浸して不溶化した高分子を含む層を更に有する請求項 8 に記載の画像記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録方法による画像形成方法および画像記録物に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などを記録するものであるが、高速低騒音、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が大きい、現像、定着が不要などの特徴があり、近年、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。更に多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較し

て遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることから、フルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0 0 0 3】

また、近年、ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いた塗工層を有する記録媒体が提案されており、例えば、特許文献 1 にその代表例が開示されている。

【0 0 0 4】

これらのアルミナ水和物を用いた記録媒体は、アルミナ水和物が正電荷を持っているため、インク染料の定着が良く、発色の良い画像が得られること、更に、画質、特にフルカラー画像における画質及び光沢の点で従来の記録媒体に比べ好ましいなどの長所を有している。

【0 0 0 5】

しかしながら、上述のごとき染料系インクとアルミナ水和物を用いた記録媒体によって、銀塩プリントに匹敵、またはそれを凌ぐ画質が得られているものの、形成された高画質の画質を長時間維持することに関して、特に、空気中のオゾンガス等の物質による劣化に対しての耐性（耐ガス性）は、満足する性能を有していない場合が生じているのが現状である。

【0 0 0 6】

得られる記録物の画像耐久性の向上を目的としたものとしては、画像形成後の記録材表面に保護層を設ける方法が開示されている。例えば画像記録物上に保護膜として各種プラスチックフィルムをラミネートする方法が、特許文献 2 に開示されている。

【0 0 0 7】

また、特許文献 3 には、には記録媒体のインク受容層中に熱可塑性高分子からなる微粒子を含有させておき、インク吸収性を保った状態で印字を行った後、上記微粒子を熱や溶剤により熔融、溶解して樹脂皮膜を表面に形成して保護皮膜とする方法が記載されている。

【0 0 0 8】

被覆層を形成する手段として画像形成方法と同じ方式を用いる例として、特許

文献 4 に、インクジェット方式によりエマルジョン等の膜形成機能を有する樹脂を含む液体組成物を吐出することによって被覆層を形成する方法が開示されている。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】

特開平 7-232475 号公報

【 0 0 1 0 】

【特許文献 2】

特開 2001-158092 号公報

【 0 0 1 1 】

【特許文献 3】

特開平 10-315448 号公報

【 0 0 1 2 】

【特許文献 4】

特開 2000-225695 号公報

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平 1 0 - 3 1 5 4 4 8 号公報等に記載の方法では、確かに耐ガス性は良好となるものの、画像の記録装置以外に、ラミネート装置や熱可塑性高分子からなる微粒子の熔融、溶解のための装置を別途設ける必要があり、ランニングコストのアップや装置が大掛かりになってしまう等の問題がある。

【 0 0 1 4 】

また、特開 2000-225695 号公報記載のようなエマルジョンのような自己造膜性を有する樹脂を吐出用の液体に含有させた場合、微細なノズル先端における長期の放置による固化（ノズルつまり）を引き起こしやすい場合がある。

【 0 0 1 5 】

本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、画像の少なくとも一部に被覆層を形成することで、画像品位、耐ガス性、耐擦性に優れた画像記録物を形成でき、かつ被覆層形成後のべとつきの発生もない画像記

録物の形成方法を提供することにある。本発明の他の目的は、画像を保護するための被覆層を形成するための液体組成物をインクジェット記録装置を用いて画像に付与する場合でも、液体組成物による目詰まりの発生を防止でき、装置の小型化をも容易とする画像記録物の形成方法を提供することにある。

【0016】

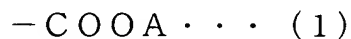
【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。本発明の画像記録物の形成方法は、画像の少なくとも一部に被覆層を有する画像記録物の形成方法であって、

水性媒体と、下記一般式(1)で表される構造を有する高分子と、を含む液体組成物を用意する工程と、

記録媒体の有するインク受容層にインクジェット記録方法によりインクを付与して形成した画像を有し、該インク受容層中に多価金属イオンを含む画像記録物を用意する工程と、

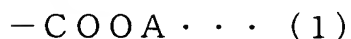
該記録物の画像上の少なくとも一部に前記液体組成物を付与し、該液体組成物中に含有される高分子を前記インク受容層中に含まれる多価金属イオンにより不溶化させることにより該液体組成物の付与位置に被覆層を形成する工程と、を有することを特徴とする。



(但し、式中のAはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。)

本発明の液体組成物は、記録媒体のインク受容層にインクジェット記録法によりインクを付与して形成された画像の少なくとも一部に被覆層を形成するための液体組成物であって、

水性媒体と、下記一般式(1)で表される構造を有する高分子と、を含み、該高分子が、前記画像が形成されているインク受容層中の多価金属イオンによって不溶化し得る状態で該水性媒体に溶解していることを特徴とする。



(但し、式中のAはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。)

。)

本発明の画像記録物は、上記の画像記録物の形成方法によって得られたものであることを特徴とする。

【0017】

本発明においては、画像の少なくとも一部に付与された液体組成物中に溶解した状態で含まれた高分子が、画像が形成されている記録媒体のインク受容層に含有された多価金属イオンによって不溶化して画像の液体組成物が付与された部分に被覆層が形成される。この被覆層によれば、画像品位を向上させる効果を有することができるとともに、耐ガス性や耐擦性を画像に付与することができる。なお、画像上の被覆層の形成位置は、染料などの色材による着色部に限定されず、非着色部であってもよい。

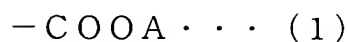
【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の画像形成方法について詳細に述べる。

(記録方法)

本発明における被覆層形成用の液体組成物は、下記一般式(1)で表される構造(以下カルボン酸塩を表す)を有する高分子を含む。



(但し、式中のAはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。)

この高分子は、水性媒体中に溶解しており、液体組成物が付与される画像が形成されたインク受容層中の多価金属イオンの作用により不溶化する。その好ましい態様としては、液体組成物中の高分子が不溶化する多価金属イオン濃度に調整されたインク受容層を有する記録媒体上で高分子を瞬時に不溶化させ、高分子と水性媒体(溶媒成分)を固液分離し、溶媒成分を記録媒体中に吸収させて、記録媒体上に高分子からなる被覆層を形成させる方法を挙げることができる。

【0019】

本発明の記録方法により被覆層形成後のべとつきもなく、画像品位、耐ガス性、耐擦性の良好な記録画像が得られる理由について本発明者らは以下のように考

える。即ち、色材を含む記録液をインクジェット記録方法により吐出させて画像記録した後に、被覆層形成用の高分子を含む液体組成物を、あらかじめ液体組成物中の高分子が不溶化する多価金属イオン濃度に調整され、かつ画像が形成されたインク受容層を有する記録媒体上に付与することで、インク受容層中の多価金属イオンによって液体組成物中に溶解させていた高分子を瞬時に不溶化させて固液分離し、溶媒成分のみを記録媒体中に吸収させて、画像が形成されているインク受容層上に被覆層を形成させる。この被覆層の形成により種々の物理的または化学的な変化から記録画像が保護され、記録画像により高い耐ガス性と高い印字濃度が付与される。また、画像上の非着色部に被覆層を形成させた場合においても汚れ付着防止等の効果が付与される。具体的には画像記録後にインクジェット記録方式または種々のインク塗布方式により被覆層形成用の高分子を含有する液体組成物を、液体組成物中に溶解させた高分子が不溶化する多価金属イオン濃度に調整されたインク受容層に付与した際、インク受容層中の多価金属イオンによって液体組成物中溶解させた高分子のカルボン酸塩の対イオンが脱離し多価金属イオンを介して高分子どうしが会合することで、高分子が不溶化凝集してインク受容層上に結晶性の高い薄膜が形成される。これにより種々の物理的または化学的な変化から記録画像が保護され、記録画像にガスに対する高い堅牢性が得られるのである。

【0020】

本発明で画像上に形成される被覆層の厚みは、液体組成物中の高分子量と単位面積あたりの液体組成物の付与量によって決まり、好ましい範囲としては、被覆層の厚みが0.05～10 μm の範囲があげられる。被覆層の厚みがこの範囲を超える場合には、記録画像のヘイズが被覆層の存在により上昇し、白モヤがかかった状態になることがあるとともに、膜の存在そのものが認識できてしまい、記録物としての品位を低下させることがある。また、被覆層の厚みがこの範囲に満たない場合には十分なガスバリア性が得られないことがある。また、液体組成物の塗布手段としてインクジェット方式を用いた場合には、より好ましい被覆層の厚みの範囲として0.05～1 μm の範囲があげられる。被覆層の範囲がこの範囲を超える場合には、後述する液体組成物中の高分子の固形分濃度を高めること

が必要となり、固着性や吐出性に問題が生じる場合がある。

【0021】

また、本発明では、画像面の表層に含浸して不溶化した高分子からなる層が画像面上に位置する被覆層と一体化した構成を好ましい態様としてあげることができる。記録媒体の画像が形成された部分の表層の内部に高分子の含浸層を形成させることで、過度な擦過や折り曲げ時における表面被覆層に生じるわずかな傷や亀裂部分からの耐ガス性の低下を改善することができる。このときの内部に形成させる含浸層の厚みは表面側から $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。記録媒体内部の含浸層の厚みがこの範囲を超えるとヘイズや白もやにより、画像品位を低下させることがある。またこの範囲に満たないと記録媒体内部に被覆層を形成する効果が得られないことがある。

【0022】

なお、本発明における被覆層及び含浸層の厚みは、記録物断面の走査型電子顕微鏡観察によって測定できる。

【0023】

本発明においては後述する被覆層形成用の液体組成物の画像上への付与手段は、特に限定されず、ロールコーターやリバースコーター等の一般的な塗工方法や、色材を含む記録液と同様にインクジェット記録方法を用いることができ、これらの付与手段によって、既に画像が形成された記録媒体上に液体組成物を付与することができる。また、インクジェット記録方法を使用した場合には液体組成物中の高分子による被覆層形成部位は、記録媒体上に形成された画像上の着色部（色材による着色部）の全面あるいは一部のみ、着色部と着色されていない部分（非着色部）を含む全面あるいは一部、あるいは非着色部の全面あるいは一部のみでも良い。特に、インクジェット記録方法を用いることで、付与位置の制御と、被覆層の薄膜化と均一化が容易となり、更には、画像の形成方法と同一なことで、インクジェット記録用ヘッドに液体組成物用のノズルを追加する等、被覆層形成用のユニットを別途設ける必要がないため、小型化が可能となる。

【0024】

本発明では記録媒体に対して、液体組成物及び記録液の吸収性が各々下記の範

囲であることが好ましい。液体組成物の記録媒体への吸収性はJ. TAPPI No. 51で規定されているブリストー法における0.025秒から0.1秒における吸収係数： $K_{\alpha 1}$ が0.5から1.5 ($\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$) の範囲であることが好ましい。 $K_{\alpha 1}$ が0.5よりも小さいと被覆層の乾燥（液体組成物中の溶媒成分のインク受容層への浸透）が不十分でべとつきが残ってしまうことがある。また、 $K_{\alpha 1}$ が1.5よりも大きい場合には、発色性が低下してしまうことがある。発色性が低下してしまう原因としては、画像を形成している色材が、液体組成物中の溶媒成分の浸透とともに、インク受容層の厚み方向の基材側に押し流されてしまうものと考えられる。液体組成物の記録媒体への吸収係数のコントロール方法としては、後述するような液体組成物に含有される高分子の種類、濃度、カルボン酸塩含有量や溶剤の種類、更には記録媒体のインク受容層の細孔径、インク受容層中の多価金属イオンの種類や濃度等によって制御することができる。

【0025】

また、記録液の記録媒体への吸収性はJ. TAPPI No. 51で規定されているブリストー法における0.025秒から0.1秒における吸収係数： $K_{\alpha 2}$ が、1.0から3.0 ($\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$) の範囲が好ましい。 $K_{\alpha 2}$ が、1.0から3.0 ($\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$) の範囲であれば、発色性、ビーディング（吸収スピード不足に伴う染料の凝集）抑制や、更には、色材を含む記録液のインクジェットによる記録と液体組成物の付与までの時間差が短い場合においても、発色性の低下や画像乱れを防ぐ、という優れた効果を得ることができる。記録液の記録媒体への吸収係数のコントロール方法としては、後述するような色材の種類、濃度、溶剤の種類、界面活性剤の添加や、更には記録媒体のインク受容層の細孔径等によって制御することができる。

【0026】

更に、本発明では、上記の2種の吸収係数の比： $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ としては、0.8以下であることが好ましい。0.8以下とすることで、色材を含む記録液のインクジェットによる記録と液体組成物の付与までの時間差が短い場合においても、発色性の低下や画像乱れを防ぐ効果が優れている。

【0027】

(液体組成物)

次に本発明における被覆層形成用の液体組成物について説明する。液体組成物中のカルボン酸塩を有する高分子としては、液体組成物中に安定して溶解し、かつ画像が形成された記録媒体のインク受容層中の多価金属イオンにより不溶化して安定した被覆層を形成し得るものであればよい。例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸のハーフエステル、イタコン酸等のアクリル酸系単量体の1種以上を用いて得られたビニル共重合体を塩基性物質の添加により可溶化したものが好ましい。

この際の塩基性物質としては、特に制限されることなく水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や、アンモニア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、モルホリン、アミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパンジオール、アミノエチルプロパンジオール等があげられる。

【0028】

上記アクリル酸系単量体と共重合させることのできる単量体としては、目的とする特性を有する高分子を形成できるものであれば特に限定されないが、例えば、次のような単量体の少なくとも1種を用いることができる。すなわち、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート単量体等があげられる。より高いガスバリア性を有する被覆層を得る為には、該高分子が少なくとも任意の炭素数、好ましくは7~26の芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含有する単量体からなる単位を有するビニル共重合体であることが更に好ましい。このような単量体としては、例えば、スチレンモノマー、ベンジル(メタ)アクリレ

ート、2-アントリル（メタ）アクリレート、2-（ベンゾイルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（5-エチル-2-ピリジル）エチル（メタ）アクリレート、[1, 1'-ビフェニル]-4-イル（メタ）アクリレート、7-オキソ-1, 3, 5-シクロヘプタトリエン-1-イル（メタ）アクリレート、8-キノリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、1-メチルヘキシル（メタ）アクリレート、1-メチルヘプチル（メタ）アクリレート、2-メチルペンチル（メタ）アクリレート、1-シクロヘキシル-3-アゼチジニル（メタ）アクリレート、9-カルバゾリルメチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル（メタ）アクリレート、3-ニトロフェニル（メタ）アクリレート、1-（3-ペリレン）エチル（メタ）アクリレート、（3-メチルオキシラニル）メチル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらから選択された少なくとも1種を用いることができる。

【0029】

本発明における対イオン（一般式（1）中のA）としては、アルカリ金属、アンモニウム、有機アンモニウムが挙げられ、これらから選択された少なくとも1種を用いることができる。

アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等が挙げられ、有機アンモニウムとしては、モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、モノイソプロパノールアンモニウム、ジイソプロパノールアンモニウム、トリイソプロパノールアンモニウム、モノメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、モノエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、等のアルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウムがあげられる。

【0030】

また、本発明では、上述の表面の被覆層とともに被覆層の内部に含浸層を形成させるために、液体組成物中にこれら水溶性高分子の中から、不溶化の挙動の異なる少なくとも2種の高分子を含有することが好ましい。2種の高分子としては、（1）芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含有する単量体とアク

リル酸系単量体からなるビニル共重合体の少なくとも1種と、(2)芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含まない単量体とアクリル酸系単量体からなるビニル共重合体の少なくとも1種と、の組合せが好ましい。このような少なくとも2種の高分子を含有することで、記録媒体の表面上および表層内部に不溶化した高分子を主体とした層を形成することができる。表面および表層内部に高分子から形成された層が一体化して設けられることにより、過度の擦過や折り曲げじにおいても十分なガスバリア性を保つことができる。

【0031】

このような高分子の組合せにより記録媒体の表面および表層内部に層ができる理由は明らかではないが、本発明者らは、以下のように考えている。即ち、液体組成物中の高分子が不溶化するときの状態が被覆層形成に大きく関与しており、高分子が自身の疎水性、結晶性などにより不溶化の際、塊状固形物として析出する場合は、記録媒体表面に被覆層を形成するが、記録媒体内部には被覆層が形成されず、一方、高分子が不溶化の際、微粒子状の分散体として析出する場合は、記録媒体の表層内部にも含浸して層が形成されるのではないかと考えている。具体的には芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含有する単量体とアクリル酸系単量体からなるビニル共重合体は記録媒体表面に被覆層を形成しやすく、一方、芳香族アルキル基または環状脂肪族アルキル基を含まない単量体とアクリル酸系単量体からなるビニル共重合体は記録媒体内部に含浸層を形成しやすく、これら2種の高分子を併用することで記録媒体の表面上および表層内部に層が形成できているのではないかと考えている。

【0032】

本発明では、高分子のカルボン酸塩含有量は、記録媒体のインク受容層中に含まれる多価金属イオンの種類や濃度、表面状態、更には高分子を構成する単量体の種類によって変わり、記録媒体上で不溶化して被覆層が形成されるように適宜選択する。具体的には、カルボン酸塩を有する高分子を含む液体組成物を、記録媒体のインク受容層中の多価金属イオン濃度に対応した多価金属イオン濃度の水溶液中に滴下したときに、液体組成物中の高分子が不溶化して析出してくるよう

にカルボン酸塩含有量を調整する。

【0033】

本発明のカルボン酸塩を有する高分子の分子量としては、例えば塩基性物質の添加前の重量平均分子量で1000から100000の範囲、好ましくは1000から50000の範囲が使用できる。重量平均分子量が100000を超えると液体組成物の粘度が高くなる傾向があり、均一な被覆層が得られにくいことがある。また、重量平均分子量が1000に満たないと、十分なガスバリア性を有する被覆層が得られないことがある。ここで重量平均分子量はGPC (Gel Permeation Chromatography) により、THF/DMF 混合溶媒系でポリスチレン換算値を用いて表す。

【0034】

本発明のカルボン酸塩を有する高分子の酸価は、例えば(メタ)アクリル酸系共重合体を使用する場合、50以上で300以下が好ましい。50に満たない場合には、固着性の点で問題が生じる場合がある。特にサーマル方式のインクジェットを使用する場合はヒーター上でのコゲの原因となり、安定した吐出性が得られないことがある。一方、300を超えると、紙面上での不溶化がおきにくくなり、被覆層を形成させるため記録媒体のインク受容層中の多価金属イオン濃度を極端に上げなくてはならず、画像の色みが問題となる場合がある。なお、本発明における酸価はJISK0070に準拠した測定方法で測定される。

【0035】

本発明のカルボン酸塩を有する高分子のガラス転移点(Tg)は好ましくは-50~-130℃の範囲、より好ましくは-40~-130℃の範囲が、更により好ましくは-20~-120℃の範囲があげられる。この範囲を満たすことにより、被覆層のべとつき感や被覆層の折り曲げ等に生じる亀裂等によるガス性低下を抑制することができる。

【0036】

液体組成物に含有させる高分子の製造法には、通常のラジカル重合法を用いることができ、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等を用いることができる。溶媒中では、原料モノマー濃度が、好ましくは15.0から35.0質量%の範囲で重合が行われる。この場合の重合開始剤としては、一般的なラジカル重合開始剤を用

いることができるが、その中でもアゾ化合物、過酸化系化合物が好ましい。

【0037】

本発明の高分子共重合体には必要に応じて上記単量体以外に各種機能を持った単量体を含ませても良い。例えば、紫外線吸収能を有する単量体を含ませることにより、本発明で形成した記録物の耐光性を大きく向上することができ好ましい。

【0038】

紫外線吸収能を有する単量体としては、紫外線を吸収する効果を持つものであれば特に限定しないが、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物を含有するような単量体が適している。具体的には次のようなモノマーの少なくとも1種を用いることができる。すなわち2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-5-メタクリロキシエチル-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-メタクリロキシエチル-4-オクチロキシベンゾフェノン等である。

【0039】

また、本発明の液体組成物のpHは、塩基性物質の添加量やpH調整剤などによって調整され、上述のカルボン酸塩を有する高分子が水溶化するpHである必要がある。好ましい液体組成物のpHとしては5.4から11.0の範囲が、より好ましくは6.0から11.0の範囲があげられる。液体組成物のpHが11.0を超えるとヘッド等の液体組成物と接触する部材の耐久性が問題となることがあり、液体組成物のpHが5.4に満たない場合には、後述するが、記録媒体のインク受容層中の多価金属イオン濃度を極端に上げなくてはならず、画像の色みが問題となる場合がある。

【0040】

液体組成物中のカルボン酸塩を有する高分子の含有量としては、例えば塩基性物質などの添加前の比で、液体組成物全量に対して、好ましくは1.0~15.0質量%である。液体組成物中の高分子の含有量が15.0質量%を超えると、液体組成物の粘度が高くなる傾向があり、固着が問題となることがある。また、

1. 0質量%に満たないと、十分なガスバリア性を有する被覆層が得られないことがある。特に好ましくは1. 0～6. 0重量%の範囲があげられる。

【0041】

本発明における液体組成物に使用する溶媒としては水性媒体が用いられる。この水性媒体としては、水単独、または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を用いることができ、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。また、水としては、種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

【0042】

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4アルキルアルコール類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類;アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類;グリセリン;エチレングリコールメチル(またはエチル)エーテル、ジエチレングリコールメチル(またはエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類;N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられ、これらの少なくとも1種を用いることができる。

【0043】

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましいものである。

【0044】

液体組成物中の前記水溶性有機溶剤の含有量は、例えば塩基性物質などの添加前の比で、液体組成物の全質量に対して質量%で0～90質量%の範囲でより好ましくは5～70質量%の範囲で適宜選択すればよい。また、水の含有量は、例えば塩基性物質などの添加前の比で、液体組成物の全質量に対して質量%で9～99質量%の範囲でより好ましくは50～95質量%の範囲で適宜選択すればよい。

【0045】

また、液体組成物には界面活性剤を含有してもよい。特に、液体組成物にエチレンオキサイドをもった界面活性剤を含有することが好ましい。

【0046】

液体組成物にエチレンオキサイドを持った界面活性剤を含有することにより、ガスバリア性の低下を防ぎ、サーマル方式のインクジェット装置から液体組成物を吐出した場合の吐出性を改善することができる。

【0047】

ガスバリア性の低下を防ぐことができる理由としては、エチレンオキサイドをもった界面活性剤がカルボン酸塩を有する高分子に吸着し、この水溶解性を高めると考えられる。そのことで、エチレンオキサイドをもった界面活性剤を添加した液体組成物は、急激な不溶化を適度に制御し、レベリング性が増し粒界が生じにくくなりガスバリア性の高い被覆層が得られるものと考えている。吐出性を改善できる理由としては、酸価の低い（メタ）アクリル系共重合体は、特にサーマル方式のインクジェット装置によって吐出させた場合、その低い水溶解性によって発泡の際の熱によってプリントヘッドのヒーター上で、不溶化等が起こり、その不溶化物が正常な発泡を妨げると考えられるが、エチレンオキサイドをもった界面活性剤の添加によって、その水溶解性を高め、不溶化させにくくし、また、不溶化が起こったとしても吐出後のインクのリフィルによって再溶解を起し、正常に発泡をするようになると考えている。

【0048】

本発明で好適に使用されるエチレンオキサイドをもった界面活性剤としては、

エチレンオキサイド鎖を少なくとも5以上有するものであればいずれのものでもよく、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクタチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミンあるいはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック重合体等を具体例として挙げることができ、これらの少なくとも1種を用いることができる。しかし、本発明は、これらによって限定されない。また、エチレンオキサイド鎖の長さが5以上である界面活性剤であればよいが、好ましくは、エチレンオキサイド鎖の長さが5～50程度のものが本発明を実施するにあたり好適な範囲である。たとえば、使用する界面活性剤のエチレンオキサイド鎖が5以下の場合、水に溶解しないなどの問題があり、更には、使用する界面活性剤のエチレンオキサイド鎖が50より長い場合は、休止後の再吐出性が劣る場合がある。

【0049】

また、使用するエチレンオキサイドをもった界面活性剤の量は、0.01質量%～20質量%、好ましくは0.1質量%～5質量%である。この範囲より少ない場合は、効果が得られにくく、この範囲より多い場合は、休止後の再吐出性が劣る場合がある。

【0050】

液体組成物は被覆層を形成した際に、記録物の耐光性を向上させるために、被覆層のUV吸収光スペクトルの最大吸収波長 λ_{\max} が400nm以下に存在し、かつ下記の式で表される最大吸収波長 λ_{\max} における吸光係数 e が0.1から6.0であることがより好ましい。

$$A = e \cdot C$$

式中、 A は、被覆層の最大吸収波長 λ_{\max} における吸光度を、 C は、被覆層の膜厚 C (μm) である。

【0051】

被覆層の吸光係数 e が0.1から6.0であれば、被覆層が無色透明を保ちつつ記録物の耐光性を向上させられことができる。

【0052】

被覆層の吸光度を上記範囲にするためには、使用する高分子共重合体に上述したように紫外線吸収能力を有する単量体を含ませることが効果的であるが、必要に応じて液体組成物に紫外線吸収剤を含ませること等により調整することができる。また、本発明に用いる液体組成物は前記の成分の外に必要なに応じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、防カビ剤、防錆剤、酸化防止剤等を添加しても良い。

また、本発明の液体組成物には、例えば、装飾（薄いブルー等によるロゴ入れ等）等を目的として色材を含むこともできるが、この場合、色材が被覆層中に存在するため、インク受容層中に存在する色材と比べて、（ロゴ等の）耐ガス性は若干劣る傾向になる。したがって、液体組成物中の色材濃度は好ましくは0.5%以下、更に好ましくは0.2%以下である。

【0053】

（記録媒体）

次に、本発明で使用される記録媒体について説明する。本発明では、前述したように記録媒体の画像が形成された面の少なくとも一部で、被覆層形成用の液体組成物中の高分子を不溶化させる。したがって、画像面を構成する記録媒体のインク受容層中の多価金属イオン濃度は、液体組成物中の高分子を不溶化させる値にコントロールしなくてはならない。具体的な記録媒体のインク受容層中の多価金属イオン濃度は、液体組成物に用いる高分子によって適宜選択させればよいが、好ましい範囲としてはインク受容層中の多価金属イオン濃度が0.01～1.0（mol/L）、より好ましくは0.04～0.8（mol/L）の範囲があげられる。インク受容層中の多価金属イオン濃度が0.01mol/L未満の場合には、記録媒体上で液体組成物の高分子を不溶化させるために高分子の酸価を小さくしなくてはならないため十分な吐出安定性が得られないことがある。また、インク受容層中の多価金属イオン濃度が1.0mol/Lを超える場合には、記録画像の色みや耐光性、更には、記録液（染料インク）に対する吸収性が悪くなることもある。

【0054】

なお、本発明においてインク受容層中の多価金属イオン濃度は、下記式により求められる。

$$\text{多価金属イオン濃度 (mol/L)} = W \times V_p$$

上式中のWおよび V_p は、インク受容層 1 gあたりの多価金属イオン含有量 (mol/g) およびインク受容層 1 g 中の空隙容積 (mL/g) をそれぞれ表す。

上記Wは、記録媒体よりインク受容層を適宜取り出した後、蛍光X線測定装置などを用いて測定できる。また V_p は、記録媒体上の単位面積あたりのインク受容層体積 (V_1 (mL/m²))、記録媒体上の単位面積あたりのインク受容層質量 (H_1 (g/m²))、およびインク受容層の真密度 (D_1 (mL/g)) から、 $V_p = V_1 / H_1 - D_1$ として求められる。インク受容層の真密度は、記録媒体よりインク受容層を適宜取り出した後、例えば乾式自動密度計 ((株) 島津製作所製; アキュピック 1330) などにより測定できる。また、基材上に多層の受容層が形成されている記録媒体の場合は、最表面を形成している層について測定を行ない求められるものである。

【0055】

本発明における、多価金属イオンとしては、例えば、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、イットリウム、ランタン、セリウムなどの希土類金属、ジルコニウムなどの遷移金属等の多価イオンがあげられ、被覆層形成用の液体組成物中の高分子を不溶化させるものであれば良い。これらの多価金属イオンから選択した少なくとも1種を用いることができる。

【0056】

インク受容層への多価金属イオンの添加方法としては、作製した記録媒体に所望の多価金属イオン濃度となるように水溶性多価金属塩の水溶液を塗工する方法や、インク受容層を形成するための塗工液中にあらかじめ所望の多価金属イオン濃度となるように多価金属塩を添加しておき、基材上に塗工液を塗布乾燥してインク受容層を形成する方法等があげられる。

【0057】

本発明で使用される記録媒体の構成としては基材上に顔料を主体とする多孔質

インク受容層が設けられたものが好適に使用される。基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、レジンコート紙などの紙類、樹脂フィルムのようなシート状物質及び布帛が使用でき、特に制限はない。また、裏面側からのガスの回り込みを考慮して、ラミネートなどによりガス封止処理したものも好適に用いられる。

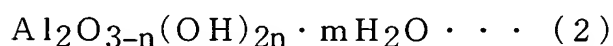
【0058】

本発明における記録媒体のインク受容層は、その細孔容積が $0.35 \sim 1.0 \text{ ml/g}$ の範囲になるように形成されるのが好ましく、より好ましくは $0.4 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ である。インク受容層の細孔容積が前記範囲より大きい場合はインク受容層にクラック、粉落ちが発生する場合があります、前記範囲よりも小さい場合にはインクの吸収が悪くなり、特に多色印字を行った場合にインク受容層からインクが溢れて画像に滲みが発生し易い場合がある。

また、インク受容層のBET比表面積については、 $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。この範囲より小さい場合、インク受容層の光沢性がなくなり、またヘイズが増加するため画像に白モヤがかかったようになる場合がある。また、前記範囲より大きい場合、インク受容層にクラックが生じ易くなる場合がある。BET比表面積及び細孔容積は、24時間、 120°C で脱気処理した後、窒素吸着脱離方法により求めることができる。

【0059】

上記の物性を示すインク受容層を形成するための材料としては、特に限定されないが、発色性、吸収性の観点から、下記一般式(2)で表されるアルミナ水和物が好ましい例としてあげられる。



式中、 n は0、1、2または3の整数の内のいずれかを表し、 m は $0 \sim 10$ 、好ましくは $0 \sim 5$ の値を表す。なお、 n と m は同時に0とはならない。 mH_2O は多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 m は整数でない値をとることができる。また、この種のアルミナ水和物をか焼すると m は0の値に達することがありうる。

【0060】

前記アルミナ水和物は、製造過程において細孔物性の調整がなされるが、前記インク受容層のBET比表面積、細孔容積を満たすためには、細孔容積が0.3～1.0 ml/gであるアルミナ水和物を用いることが好ましく、より好ましくは0.35～0.9 ml/gである。この範囲の細孔容積を有するアルミナ水和物はインク受容層の細孔容積を前記規定範囲にする上でより好適である。また、BET比表面積については、50～350 m²/gであるアルミナ水和物を用いることが好ましく、より好ましくは100～250 m²/gである。この範囲のBET比表面積のアルミナ水和物は、インク受容層の比表面積を前記規定範囲にする上でより好適である。

【0061】

インク受容層形成用の分散液の塗布量は乾燥固形分換算で0.5～60 g/m²、より好ましくは5～45 g/m²とすることができ、インク受容層の層厚としては、良好なインク吸収性、解像性を得るには、例えば15 μm～60 μm、好ましくは20 μm～55 μm、特に好ましくは、25 μm～50 μmとすることができる。

【0062】

(記録液)

次に本発明における色材を含む記録液について説明する。本発明において、色材の成分それ自体は公知のものでよく、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素等に代表される水溶性染料がある。このような水溶性染料は、記録液中において一般には約0.1～20質量%を占める割合で使用されている。本発明に用いる記録液に使用する溶媒は、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、前述した被覆層形成用の液体組成物にあげたものが好適なものとして使用される。記録液中の水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全質量に対して質量%で0～95質量%、好ましくは10～80質量%、より好ましくは15～50質量%の範囲である。

【0063】

また、本発明に用いる記録液は前記の成分の外に必要に応じて、界面活性剤、

粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、防カビ剤、防錆剤等を包含し得る。

【0064】

【実施例】

次に、本発明における実施例を挙げて説明する。尚、以下の記載で部及び%とあるものは、特に断りのない限り質量基準である。

実施例 1 ～ 9

(液体組成物の製造)

{液体組成物 A}

ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したスチレン-アクリル共重合体 A (スチレン (S t) / アクリル酸 (A A) = 7 0 / 3 0 (w t %)、分子量：1 万、酸価：2 0 1) を用いて、下記組成の液体組成物 A を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の p H が 8 . 0 となるように添加量は調整した。

- ・ スチレン-アクリル共重合体 A：3 部
- ・ グリセリン：7 部
- ・ ジエチレングリコール：5 部
- ・ 水：8 5 部

{液体組成物 B、C}

スチレン-アクリル共重合体を表 1 に示すように変えた以外は液体組成物 A と同様にして液体組成物 B、C を調製した。

【0065】

(記録媒体の製造)

{記録媒体 A}

アルミナ水和物として Disperal HP13 (商品名：C O N D E A 社製) を純水に混合して固形分が 5 質量% の分散液とした。次に、これに塩酸を加え p H 4 に調整してしばらく攪拌した。その後、この分散液を攪拌しながら 9 5 ℃ まで昇温し、その温度で 2 時間保持を行なった。次に、苛性ソーダにより p H を 9 . 5 に調整し、その後、8 時間攪拌保持を行なった。8 時間後、分散液の温度を室温に戻し、p H を 7 . 2 に調整した。その後、脱塩処理を行い、続いて酢酸を添加して

解膠処理してコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物をX線回折により測定したところ、擬ペーナイト構造を有するものであった。また、この時のBET表面積は、 $150.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は 0.68 (ml/g) であった。なお、比表面積、細孔容積は下記の方法で求めた。

1) 細孔容積(PV): 120°C で24時間脱気処理した後、窒素吸着脱離法によりカンタクローム社製、「オートソープI」(商品名)を用いて測定した。

2) BET比表面積(SA): Brunauerらの方法を用いて計算し、求めた。

【0066】

ポリビニルアルコール PVA117 (商品名: クラレ社製) を純水に溶解して9質量%の溶液を得た。アルミナ水和物のコロイダルゾルを濃縮して17質量%の溶液を得た。上記アルミナ水和物のコロイダルゾルとポリビニルアルコール溶液を、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分が質量比で10:1になるように混合攪拌して、分散液を得た。

【0067】

バライタ層を有する基材のバライタ層上にあらかじめ5wt%のほう酸ナトリウム水溶液をエアナイフコーターで 10 g/m^2 塗布した後、上記分散液をダイコートにより乾燥厚 30 g/m^2 で塗工した。この時の基材は、秤量 150 g/m^2 、ステキヒトサイズ度200秒の繊維状基体上に、硫酸バリウム100質量部に対しゼラチン10質量部からなるバライタ組成物を乾燥質量 30 g/m^2 となるように塗工し、カレンダー処理を行ったものである。

【0068】

バライタ層を有する基材上に設けたインク受容層表面にリウエットキャストコーターを用いて、熱湯(80°C)を用いたリウエットキャスト処理を行い、光沢感のある記録媒体を得た。更に押し出しラミネート機により 20 g/m^2 となるようにポリエチレンを貼り合せた。この記録媒体上にワイヤーバーにより、塩化カルシウム水溶液を塗工、乾燥して、多価金属イオン濃度 0.01 (mol/L) に調整した記録媒体Aを得た。

{記録媒体B~E}

記録媒体Aの塩化カルシウム(多価金属塩)と多価金属イオン濃度を表1のよ

うにかえた以外は記録媒体Aと同様にして、記録媒体B～Eを得た。

【0069】

(実施例1～9)

液体組成物と記録媒体を表1に示した組み合わせで下記評価を行った。記録物断面の走査型電子顕微鏡観察で、表1に示す厚みの薄膜の形成が認められた。結果を表1に示す。

【0070】

(実施例7～12)

実施例1で使用した液体組成物中Aのスチレンアクリル共重合体の含有量を6部(液体組成物D、実施例10)、1.0(液体組成物E、実施例11)及び0.2(液体組成物F、実施例12)にそれぞれ変えたところ、薄膜層の厚みはそれぞれ970nm、50nm及び20nmであった。

【0071】

(評価方法)

(印字)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置(キヤノン製BJF660)を用いて下記組成のカラーインクの単色印字(90%と100%)と2次色印字(200%)を行った。

【0072】

インク組成

- ・インク染料(Y、M、CまたはBk)：5部
- ・エチレングリコール：10部
- ・ポリエチレングリコール：10部
- ・水：75部

インク染料

Y：C. I. アシッドイエロー23

M：C. I. アシッドレッド52

C：C. I. ダイレクトブルー199

B k : C . I . フードブラック 2

(被覆層形成：インクジェット方法)

上記色材を含む記録液の印字後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように同じ方法で液体組成物のベタ印字（2 0 0 %）を行った。

(被覆層形成：塗布方式)

上記色材を含む記録液の印字後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うようにロールコーターで液体組成物を 2 0 g / m ² 付与した。

(耐ガス性)

上記で作成したブラック単色ベタ部（1 0 0 %）を、オゾン曝露試験機（スガ試験機社製）に入れて、2 3 ℃、6 0 % R H の条件下で、濃度 3 p p m のオゾン中に 6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン曝露試験後の画像濃度変化率（%）で評価した。

耐ガス性（%）=（オゾン曝露試験後画像濃度 / オゾン曝露試験前の画像濃度）× 1 0 0（%）

(色み)

上記で作成したシアン単色ベタ部（9 0 % と 1 0 0 %）の色味を下記基準で目視評価した。

○：1 0 0 % シアンベタ部で色みの変化がない。

△：9 0 % シアンベタ部で色みの変化がない。

×：9 0 % シアンベタ部で若干赤みがかかっている。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 液体組成物 | 液体組成物 A | 液体組成物 C | 液体組成物 B | 液体組成物 A | 液体組成物 A | 液体組成物 A |
| St/AA | 70/30 | 80/20 | 55/45 | 70/30 | 70/30 | 70/30 |
| 分子量 | 1万 | 9千 | 1万2千 | 1万 | 1万 | 1万 |
| 記録媒体 | 記録媒体 B | 記録媒体 A | 記録媒体 C | 記録媒体 H | 記録媒体 D | 記録媒体 E |
| 多価金属塩 | Ca(NO ₃) ₂ | CaCl ₂ | CaCl ₂ | CaCl ₂ | Mg(NO ₃) ₂ | Y(NO ₃) ₃ |
| 多価金属イオン濃度 (mol/L) | 0.15 | 0.01 | 1.0 | 0.8 | 0.15 | 0.15 |
| 被覆層形成方法 | インクジェット | インクジェット | インクジェット | インクジェット | インクジェット | インクジェット |
| 被覆層の厚み (nm) | 350 | 220 | 510 | 450 | 390 | 410 |
| 耐ガス性 (%) | 98 | 97 | 92 | 98 | 98 | 98 |
| 色み | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |

| 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 液体組成物 A | 液体組成物 A | 液体組成物 A | 液体組成物 D | 液体組成物 E | 液体組成物 F |
| 70/30 | 70/30 | 70/30 | 70/30 | 70/30 | 70/30 |
| 1万 | 1万 | 1万 | 1万 | 1万 | 1万 |
| 記録媒体 F | 記録媒体 G | 記録媒体 B | 記録媒体 B | 記録媒体 B | 記録媒体 B |
| ZrO(CH ₃ COO) ₂ | La(NO ₃) ₂ | Ca(NO ₃) ₂ | Ca(NO ₃) ₂ | Ca(NO ₃) ₂ | Ca(NO ₃) ₂ |
| 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.4 | 0.04 | 0.15 |
| インクジェット | インクジェット | ロールコート | インクジェット | インクジェット | インクジェット |
| 340 | 380 | 330 | 970 | 50 | 20 |
| 98 | 98 | 98 | 99 | 90 | 70 |
| ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

実施例 13 ~ 17

(液体組成物の製造)

{液体組成物 1 A}

ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したスチレン-アクリル酸共重合体 1 A (St/AA = 80/20 (wt %))、分子量: 1万、実測酸価: 132) を用いて、下記組成の液体組成物 1 A を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の pH が 8.0 となるように添加量は調整

した。

- ・ スチレン-アクリル酸共重合体 1 A : 3 部
- ・ グリセリン : 7 部
- ・ ジエチレングリコール : 5 部
- ・ 水 : 8 4 部
- ・ BC-30TX (日本サーファクタント工業製 ポリオキシエチレンセチルエーテル

EO数 30) : 1 部

{液体組成物 1 B}

使用する共重合体をスチレン-アクリル酸共重合体 1 A のかわりに、ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したアクリル酸ベンジル-アクリル酸共重合体 1 B ($BzA/AA = 90/10$ (wt %)、分子量: 11000、実測酸価: 70) を用いて、液体組成物 1 A と同様の方法で液体組成物 1 B を作成した。

【0074】

{液体組成物 1 C}

使用する共重合体をスチレン-アクリル酸共重合体 1 A のかわりに、ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したメタクリル酸 n-ブチル-アクリル酸共重合体 1 C ($n-BMA/AA = 80/20$ (wt %)、分子量: 10500、実測酸価: 130) を用いて、液体組成物 1 A と同様の方法で液体組成物 1 C を作成した。

{液体組成物 1 D}

メタアクリル酸-n-ブチル-アクリル酸共重合体 1 C を用いて、下記組成の液体組成物 1 D を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の pH が 8.0 となるように添加量は調整した。

- ・ メタアクリル酸-n-ブチル-アクリル酸共重合体 1 C : 3 部
- ・ グリセリン : 7 部
- ・ ジエチレングリコール : 5 部
- ・ 水 : 84.95 部
- ・ BC-30TX (日本サーファクタント工業製 ポリオキシエチレンセチルエ

ーテル

E0数 3 0) : 0. 0 5 部

{液体組成物 1 E}

メタアクリル酸-n-ブチル-アクリル酸共重合体 1 C を用いて、下記組成の液体組成物 1 E を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の pH が 8. 0 となるように添加量は調整した。

- ・メタアクリル酸-n-ブチル-アクリル酸共重合体 1 C : 3 部
- ・グリセリン : 7 部
- ・ジエチレングリコール : 5 部
- ・水 : 8 4 部
- ・BC-5 (日本サーファクタント工業製 ポリオキシエチレンセチルエーテル

E0数 5) : 1 部

(記録媒体)

実施例1で使用した記録媒体Bを用いた

(評価方法)

(印字)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 (キヤノン製 B J F 6 6 0) を用いて下記組成のカラーインクの単色印字 (1 0 0 %) を行った後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように液体組成物のベタ印字 (2 0 0 %) を行った。

【0 0 7 5】

インク組成

- ・インク染料 (Y、M、C または B k) : 4 部
- ・エチレングリコール : 5 部
- ・グリセリン : 1 0 部
- ・エチレン尿素 : 5 部
- ・水 : 7 6 部

インク染料

Y : C. I. ダイレクトイエロー 8 6

M : C. I. アシッドレッド 5 2

C : C. I. ダイレクトブルー 1 9 9

B k : C. I. フードブラック 2

(耐ガス性)

上記で作成したブラック単色ベタ部(100%)を、オゾン曝露試験機(スガ試験機社製)に入れて、23℃、60%RHの条件下で、濃度3ppmのオゾン中に6時間曝露し、耐ガス性をオゾン暴露試験後の画像濃度変化率(%)で評価した。

耐ガス性(%) = (オゾン暴露試験後画像濃度 / オゾン暴露試験前の画像濃度) × 100 (%)

(吐出性)

キヤノン製インクジェット記録用ヘッド評価装置CANVAS及びキヤノン製プリンターBJF-660用プリントヘッドを用いて、プリンターで印字するヘッド駆動条件と同じ条件で各種インクの吐出速度のばらつきを判定した。

◎ : 1m/s以下。

○ : 1~2m/s。

△ : 2~4m/s。

× : 4m/s以上。

(実施例13~17)

液体組成物と記録媒体を表2に示した組み合わせで上記評価を行った。

【0076】

【表2】

表2

| | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 |
|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 液体組成物 | 液体組成物 1A | 液体組成物 1B | 液体組成物 1C | 液体組成物 1D | 液体組成物 1E |
| 記録媒体 | 記録媒体B | 記録媒体B | 記録媒体B | 記録媒体B | 記録媒体B |
| 耐ガス性(%) | 98 | 99 | 86 | 81 | 82 |
| 吐出性 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |

実施例 1 8 ~ 2 4

(液体組成物の製造)

{液体組成物 2 A}

ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したアクリル酸n-ブチル／アクリル酸共重合体 (nBA／AA= 8 5 / 1 5 (w t %)、分子量：1 万) およびスチレン／アクリル酸共重合体 (St／AA= 7 0 / 3 0 (w t %)、分子量：1 万) を用いて、下記組成の液体組成物 2 A を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の p H が 8 . 0 となるように添加量は調整した。

- ・ アクリル酸n-ブチル／アクリル酸共重合体：1 . 5 部
- ・ スチレン／アクリル酸共重合体：1 . 5 部
- ・ グリセリン：7 部
- ・ ジエチレングリコール：5 部
- ・ 水：8 5 部

(記録媒体)

実施例1から3で使用した記録媒体AからCを用いた。

【0 0 7 7】

(実施例 1 8 ~ 2 0)

液体組成物と記録媒体を表 3 に示した組み合わせで下記評価を行った。記録物断面の走査型電子顕微鏡観察で、表 3 に示す厚みの被覆層の形成が認められた。結果を表 4 に示す。

(実施例 2 1 ~ 2 2)

実施例 1 5 で使用した液体組成物中 2 A A のアクリル酸n-ブチル／アクリル酸共重合体の含有量を 8 部 (液体組成物 2 B、実施例 1 8) と 0 . 5 部 (液体組成物 2 C、実施例 1 9) にかえて、表 3 に示した記録媒体との組み合わせで下記評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

【0 0 7 8】

(液体組成物 2 D)

実施例 1 5 で使用した液体組成物 2 A 中のアクリル酸n-ブチル／アクリル酸共

重合体をアクリル酸2-エチルヘキシル／アクリル酸共重合体（2EHA／AA＝85／15（wt％）、分子量：1万）に変えた以外は、液体組成物2Aと同様にして液体組成物2Dを調製した。

【0079】

なお、表3に各液体組成物の調製条件を示す。

（実施例23）

液体組成物と記録媒体を表4に示した組み合わせで下記評価を行った。結果を表4に示す。

（実施例24）

記録媒体Bに画像を印字後、液体組成物2Aをワイヤーバーにより塗布した。このとき、記録媒体には、表面に0.34 μ mの被覆層、表層内部に1.0 μ mの含浸層の形成が認められた。この画像記録物を後述の評価方法により評価した結果、耐ガス性は98%、また、耐擦過性、色みはいずれも○であった。

【0080】

（評価方法）

（印字）

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置（キヤノン製BJF660）を用いて下記組成のカラーインクの単色印字（90%と100%）と2次色印字（200%）を行った後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように同じ方法で液体組成物のベタ印字（200%）を行った。

【0081】

インク組成

- ・インク染料（Y、M、CまたはBk）：5部
- ・エチレングリコール：10部
- ・ポリエチレングリコール：10部
- ・水：75部

インク染料

Y：C. I. アシッドイエロー23

M : C . I . アシッドレッド 5 2

C : C . I . ダイレクトブルー 1 9 9

B k : C . I . フードブラック 2

(耐ガス性)

上記で作成したブラック単色ベタ部(1 0 0 %)を、オゾン曝露試験機(スガ試験機社製)に入れて、2 3 ℃、6 0 % R H の条件下で、濃度 3 p p m のオゾン中に 6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン暴露試験後の画像濃度変化率(%)で評価した。

耐ガス性(%) = (オゾン暴露試験後画像濃度 / オゾン暴露試験前の画像濃度) × 1 0 0 (%)

(耐擦過性)

上記で作成したブラック単色ベタ部(1 0 0 %)上を 40g/cm²加重でシルボン紙にて 5 回擦った後、上記耐ガス性の試験を行い、下記基準で目視評価した。

○ : 擦過部に擦り傷状の変色なし。

△ : わずかに擦過部に擦り傷状の変色が認められるが、3 0 センチ離して観察するとわからなくなる。

× : 30 センチ離して観察しても擦過部に擦り傷状の変色有り。

(色み)

上記で作成したシアン単色ベタ部(9 0 % と 1 0 0 %)の色味を下記基準で目視評価した。

○ : 1 0 0 % シアンベタ部で色みの変化がない。

△ : 9 0 % シアンベタ部で色みの変化がない。

× : 9 0 % シアンベタ部で若干赤みがかかっている。

【0 0 8 2】

【表 3】

表 3

| | 高分子 1 | | | 高分子 2 | | |
|----------|-------------------|-----|------------|-----------------|-----|------------|
| | 組成 | 分子量 | 添加量 (部) | 組成 | 分子量 | 添加量 (部) |
| 液体組成物 2A | nBA/AA =85/15 | 1 万 | 1. 5 | St/AA =70/30 | 1 万 | 1. 5 |
| 液体組成物 2B | nBA/AA =85/15 | 1 万 | 8 | St/AA =70/30 | 1 万 | 1. 5 |
| 液体組成物 2C | nBA/AA =85/15 | 1 万 | 0. 5 | St/AA =70/30 | 1 万 | 1. 5 |
| 液体組成物 2D | 2EHA/AA =85/15 | 9 千 | 1. 5 | St/AA =70/30 | 1 万 | 1. 5 |

【0083】

【表 4】

表 4

| | 実施例 1 8 | 実施例 1 9 | 実施例 2 0 | 実施例 2 1 | 実施例 2 2 | 実施例 2 3 | 実施例 2 4 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 液体組成物 | 2A | 2A | 2A | 2B | 2C | 2D | 2A |
| 記録媒体 | B | A | C | B | B | B | B |
| 記録媒体表面の 被覆層の厚み (μ m) | 0.33 | 0.15 | 0.43 | 0.32 | 0.32 | 0.33 | 0.34 |
| 記録媒体表面の 表面層内に形成され た含浸層の厚み (μ m) | 1 | 1.2 | 0.7 | 1.3 | 0.2 | 0.4 | 1 |
| 耐ガス性 | 98 | 98 | 98 | 99 | 95 | 94 | 98 |
| 耐擦過性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 色味 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

実施例 25～30

<記録媒体>

実施例 1 で使用した記録媒体 B を用いた。

<液体組成物に係る水溶性高分子共重合体の製造例>

製造例 1

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテル（以下PGMと略記する）を150g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、ベンジルメタアクリレート70.0g、メタアクリル酸30.0gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM100gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0gを入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるPGMを系外へ除去し、48%苛性ソーダ29.1gとイオン交換水200gを添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は無色透明溶液であった。また実測酸価は172で重量平均分子量が9700であった。

製造例 2

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるPGMを150g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、シクロヘキシルアクリレート80.0g、アクリル酸20.0gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM100gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0gを入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるPGMを系外へ除去し、48%苛性ソーダ23.1gとイオン交換水200gを添加して中和を行った。

得られた高分子水溶液は無色透明溶液であった。また実測酸価は126で重量平均分子量が7100であった。

【0084】

製造例 3

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるPGMを150g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン68.0g

、アクリル酸 32.0 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また PGM 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 18.5 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。また実測酸価は 205 で重量平均分子量が 7900 であった。

製造例 4

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤である PGM を 150 g 入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、ブチルメタクリレート 84.0 g、アクリル酸 16.0 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また PGM 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 37.0 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。また実測酸価は 115 で重量平均分子量が 9500 であった。

【0085】

製造例 5

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤である PGM を 150 g 入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン 65 g、n-ブチルアクリレート 15 g、アクリル酸 20 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また PGM 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。

滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 23.1 g と

イオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。また実測酸価は 145 で重量平均分子量が 10500 であった。

製造例 6

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤である PGM を 150 g 入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、n-ブチルアクリレート 85 g、アクリル酸 15 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また PGM 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 17.3 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。また実測酸価は 108 で重量平均分子量が 10200 であった。

【0086】

<液体組成物の調製>

液体組成物 3A

製造例 1 で得られた水溶性高分子共重合体をグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、イオン交換水と以下に記載する質量比で混合し、30 分攪拌する。その後、0.2 μ m のメンブランフィルターで濾過し、液体組成物 3A を調製した。

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 1 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：78 質量%

以下の液体組成物 3B から 3F を液体組成物 3A に準じて調製した。

液体組成物 3B

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 2 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：7 8 質量%

液体組成物 3 C

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 3 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：7 8 質量%

液体組成物 3 D

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 4 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：7 8 質量%

液体組成物 3 E

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 5 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：7 8 質量%

液体組成物 3 F

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 6 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：7 8 質量%

液体組成物 3 G

下記のような組成にて液体組成物 3 A と同様にして液体組成物 3 G を調製した

。

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

ポバール (重合度 1 0 0)

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：7 8 質量%

(実施例 2 5 ~ 3 0、比較例 1)

液体組成物 3 A から 3 G を下記方法により評価した。結果を表 3 1 に示した。

【0 0 8 7】

比較例 2

記録媒体 B をそのまま使用して (液体組成物を塗布しないで) ブランクとした

。

【0 0 8 8】

(評価方法)

(印字)

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 (キヤノン製 B J F 6 6 0) を用いて下記組成のカラーインクの単色印字 (1 0 0 %) と 2 次色印字 (2 0 0 %) を行った後、各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように液体組成物のベタ印字 (2 0 0 %) を行い、更に未印字部にも同じ方法で液体組成物のベタ印字 (2 0 0 %) を行った。

【0 0 8 9】

インク組成

- ・インク染料（Y、M、CまたはB k）：4 部
- ・エチレングリコール：5 部
- ・グリセリン：1 0 部
- ・エチレン尿素：5 部
- ・水：7 6 部

インク染料

Y：C. I. ダイレクトイエロー 8 6

M：C. I. アシッドレッド 5 2

C：C. I. ダイレクトブルー 1 9 9

B k：C. I. フードブラック 2

(耐ガス性)

上記で作成したブラック単色ベタ部(1 0 0 %)を、オゾン曝露試験機（スガ試験機社製）に入れて、2 3℃、6 0 % R Hの条件下で、濃度 3 p p mのオゾン中に6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン暴露試験後の画像濃度変化率(%)で評価した。

耐ガス性(%) = (オゾン暴露試験後画像濃度 / オゾン暴露試験前の画像濃度) × 1 0 0 (%)

【0 0 9 0】

【表 5】

表 5

| | 液体組成物 | 耐ガス性 |
|--------|-----------|------|
| 実施例 25 | 液体組成物 3 A | 99 |
| 実施例 26 | 液体組成物 3 B | 99 |
| 実施例 27 | 液体組成物 3 C | 98 |
| 実施例 28 | 液体組成物 3 D | 72 |
| 実施例 29 | 液体組成物 3 E | 95 |
| 実施例 30 | 液体組成物 3 F | 70 |
| 比較例 1 | 液体組成物 3 G | 31 |
| 比較例 2 | ブランク | 19 |

実施例 31、比較例 3

製造例 1 で得られた高分子共重合体が 1.0 部、3.0 部、6.0 部、15.0 部含有する液体組成物をそれぞれ以下の方法で調製した。（実施例 31）

製造例 1 で得られた高分子共重合体が 1.0 部の場合は次の方法で調製した。

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 1 で得られた水溶性高分子共重合体

（ポリマー固形分濃度として）：1 質量%

イオン交換水：80 質量%

製造例 1 で得られた高分子共重合体が 6.0 部の場合は次の方法で調製した。

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 1 で得られた水溶性高分子共重合体

（ポリマー固形分濃度として）：6 質量%

イオン交換水：75 質量%

また製造例 1 で得られた高分子共重合体が 15.0 部の場合は次の方法で調製した。

グリセリン：7質量%

ジエチレングリコール：5質量%

トリメチロールプロパン：7質量%

製造例1で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：15質量%

イオン交換水：66質量%

同様に、ポバール(重合度100)(比較例3)について実施例31と同様の方法で調製した。

【0091】

上記各液体組成物と記録媒体Bの組み合わせにて上記評価を行った。結果を表6に示す。

【0092】

【表6】

表6

| 実施例 | 高分子共重合体種 | 高分子共重合体濃度(部) | 耐ガス性 |
|-------|------------------|--------------|------|
| 実施例31 | 製造例1で得られた高分子共重合体 | 1.0 | 98 |
| | | 3.0 | 99 |
| | | 6.0 | 99 |
| | | 15.0 | 99 |
| 比較例3 | ポバール (重合度100) | 1.0 | 28 |
| | | 3.0 | 31 |
| | | 6.0 | 32 |
| | | 15.0 | 31 |

実施例32～35

<記録媒体>

実施例1で使用した記録媒体Bを用いた。

<液体組成物に係る水溶性高分子共重合体の製造例>

製造例7

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるプロピレングリコールモノ

メチルエーテル（以下PGMと略記する）を150g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン69.0g、メタアクリル酸30.0g、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール1.0gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM100gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0gを入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるPGMを系外へ除去し、48%苛性ソーダ29.1gとイオン交換水200gを添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は無色透明溶液であった。

製造例 8

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるPGMを150g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン65.0g、メタアクリル酸30.0g、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール5.0gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM100gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート2.0gを入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを2時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は70から80℃で2時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤であるPGMを系外へ除去し、48%苛性ソーダ29.1gとイオン交換水200gを添加して中和を行った。

得られた高分子水溶液は無色透明溶液であった。

【0093】

製造例 9

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤であるPGMを150g入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン60.0g、メタアクリル酸30.0g、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール10.0gを仕込んだ滴下漏斗を用意した。またPGM100gと重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベン

ゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 29.1 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。

製造例 10

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に重合溶剤である PGM を 150 g 入れ窒素ガスを吹き込み攪拌しながら還流温度まで加熱した。別途、スチレン 50.0 g、メタアクリル酸 30.0 g、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール 20.0 g を仕込んだ滴下漏斗を用意した。また PGM 100 g と重合開始剤ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 2.0 g を入れ滴下漏斗を別途用意し、これらの二つの滴下漏斗からそれぞれを 2 時間かけて前記の反応器中に滴下した。滴下終了後は 70 から 80℃ で 2 時間保温した。その後、窒素ガスを停止し水蒸気蒸留により溶剤である PGM を系外へ除去し、48% 苛性ソーダ 29.1 g とイオン交換水 200 g を添加して中和を行った。得られた高分子水溶液は淡黄色透明溶液であった。

【0094】

<液体組成物の調製>

液体組成物 51

製造例 7 で得られた水溶性高分子共重合体と、グリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、イオン交換水とを以下に記載する質量比で混合し、30 分攪拌する。その後、0.2 μm のメンブランフィルターで濾過し、液体組成物 51 を調製した。

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 1 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：78 質量%

実施例 3 2

実施例 1 で使用した記録媒体 B に、インクジェットプリンター（B J F 8 7 0、キヤノン（株）製）を用いて下記組成のカラーインクの単色印字（100%）を行った後、各色インクのベタ印字を行なった部位を完全に覆うように同じ方法で液体組成物 5 1 のベタ印字（200%）を行ない、記録物の耐ガス性、耐光性を下記方法により評価した。また UV 吸光スペクトル測定も行った。

（耐ガス性）

上記で作成したブラック単色画像部（100%）を、オゾン曝露試験機（スガ試験機社製）に入れて、23℃、60%RH の条件下で、濃度 3 ppm のオゾン中に 6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン曝露試験後の画像濃度変化率（%）で評価した。

耐ガス性（%）=（オゾン曝露試験後画像濃度/オゾン曝露試験前の画像濃度）× 100（%）

（耐光性）

上記で作成したマゼンタ単色画像部（100%）を、蛍光灯耐光性試験機を用いて、下記条件で耐光曝露試験を行ない、耐光性を耐光性試験後の画像濃度変化率（%）で評価した。

耐光性（%）=（蛍光灯試験後画像濃度/蛍光灯試験前の画像濃度）× 100（%）

試験条件；

照射光量：70 klux

試験時間：520 時間

試験層内温湿度条件：24℃・60%RH

フィルタ：ソーダライム

（UV 吸光スペクトル測定）

上記液体組成物 5 1 を PET フィルム上に塗布し薄膜形成させ、PET フィルムをブランクとして UV 吸光スペクトル（日立製作所製：U-3300）を測定したところ、最大吸収波長が 338.5 nm であり、吸光度が 0.15 であった。さらに SEM 観察の結果、膜厚が 0.48 μm であったので、吸光係数を算出した結果、 $e = 0.31$ であった。

【0095】

(液体組成物 52～54 の調製)

液体組成物 51 の調製と同様にして、以下に記載する組成にて液体組成物 52～54 を調製した。

液体組成物 52

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 2 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：78 質量%

液体組成物 53

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 3 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

イオン交換水：78 質量%

液体組成物 54

グリセリン：7 質量%

ジエチレングリコール：5 質量%

トリメチロールプロパン：7 質量%

製造例 10 で得られた水溶性高分子共重合体

(ポリマー固形分濃度として)：3 質量%

(実施例 33～35)

実施例 32 において液体組成物 51 を表 7 に示すようにかえた以外は実施例 2 と同様にして、実施例 33～35 を行なった。

(比較例 4)

実施例 32 において液体組成物 51 を塗布しないこと以外は同様にして行った

【0096】

実施例 32～35 の耐ガス性、耐光性評価結果を比較例 4 とあわせて表 7 に示した。

【0097】

【表 7】

表 7

| | 液体組成物 | 耐ガス性 | 耐光性 |
|--------|----------|------|------|
| 実施例 32 | 液体組成物 51 | 98 | 76 |
| 実施例 33 | 液体組成物 52 | 98 | 79 |
| 実施例 34 | 液体組成物 53 | 98 | 80 |
| 実施例 35 | 液体組成物 54 | 98 | 81 |
| 比較例 4 | ブランク | 19 | 73.5 |

表 7 より、製造例 7 から 10 で得られた高分子共重合体を含有する液体組成物を塗布する事により、優れた耐光性が得られた。また、PET フィルム上に各液体組成物を塗布し薄膜を形成させ、UV 吸光スペクトルを用いて測定し、最大吸収波長と吸光係数を算出した結果を表 8 に示した。

【0098】

【表 8】

表 8

| | λ_{max} | 吸光係数 |
|--------|-----------------|------|
| 実施例 32 | 338.5 | 0.31 |
| 実施例 33 | 338.5 | 1.56 |
| 実施例 34 | 338.5 | 3.01 |
| 実施例 35 | 338.5 | 5.98 |
| 比較例 4 | 400 nm 以下の吸収なし | |

実施例 36～44

(液体組成物の製造)

{液体組成物 6A}

ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により合成したスチレン-アクリル共重合体 6A (St/AA=70/30 (wt %))、分子量: 10500、酸価 206) を用いて、下記組成の液体組成物 6A を作成した。なお、塩基性物質としては水酸化カリウムを用い、各液体組成物の pH が 8.0 となるように添加量は調整した。

- ・スチレン-アクリル共重合体 6A : 3部
- ・グリセリン : 7部
- ・ジエチレングリコール : 5部
- ・水 : 85部

{液体組成物 6B、6C}

スチレン-アクリル共重合体を表 1 に示すようにかえた以外は液体組成物 6A と同様にして液体組成物 6B、6C を調製した。

(記録媒体の製造)

{記録媒体 6A}

米国特許明細書第 4242271 号に記載された方法でアルミニウム sec-ブトキシドを製造した。上記アルミニウム sec-ブトキシド濃度 75 質量%の sec-ブチルアルコールの混合液を、水 30 質量%を含有する sec-ブチルアルコールの混合液により 85℃で加水分解してアルミナスラリーを得た。このアルミナスラリーを電磁攪拌式オートクレープ中、125℃、3h エージングした後、直ちに固形分濃度 20 質量%となる量の水を加え冷却した。更に 3.8%の硝酸水溶液により pH 調整してアルミナ水和物 6A を得た。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物 A を X 線回折により測定したところ、擬ベーマイト構造を有するものであった。また、この時の BET 表面積は、 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.65 (\text{ml}/\text{g})$ であった。なお、比表面積、細孔容積は下記の方法で求めた。

1) 細孔容積(PV): 120℃で24時間脱気処理した後、窒素吸着脱離法によりカンタクローム社製、「オートソープI」(商品名)を用いて測定した。

2) BET 比表面積(SA): Brunauer らの方法を用いて計算し、求めた。

ポリビニルアルコール PVA117 (商品名: クラレ社製) を純水に溶解して

9 質量%の溶液を得た。アルミナ水和物 A のコロイダルゾルを濃縮して 17 質量%の溶液を得た。上記アルミナ水和物 A のコロイダルゾルとポリビニルアルコール溶液を、アルミナ水和物 6 A 固形分とポリビニルアルコール固形分が質量比で 10 : 1 になるように混合攪拌して、分散液を得た。

バライタ層を有する基材のバライタ層上にあらかじめ 5 w t % のほう酸ナトリウム水溶液をエアナイフコーターで 10 g/m^2 塗布した後、上記分散液をダイコートにより乾燥厚 30 g/m^2 で塗工した。この時の基材は、秤量 150 g/m^2 、ステキヒトサイズ度 200 秒の繊維状基体上に、硫酸バリウム 100 質量部に対しゼラチン 10 質量部からなるバライタ組成物を乾燥質量 30 g/m^2 となるように塗工し、カレンダー処理を行ったものである。

【0099】

バライタ層を有する基材上に設けたインク受容層表面にリウエットキャストコーターを用いて、熱湯（80℃）を用いたリウエットキャスト処理を行ない、光沢感のある記録媒体を得た。更に、裏面に押し出しラミネート機を用いて 20 g/m^2 となるようにポリエチレンを張り合わせた。

【0100】

上記のように作成した記録媒体上にワイヤーバーにより、4 質量%の塩化カルシウム水溶液を塗工、乾燥して、多価金属イオン濃度 0.15 mol/L に調整した記録媒体 6 A を得た。

【0101】

{記録媒体 6 B ~ 6 D}

記録媒体 6 A に用いたアルミナ水和物合成時の温度、エージング時間を変化させて表 6 2 に示すアルミナ水和物 6 B ~ 6 D を用いた以外は記録媒体 6 A と同様にして記録媒体 6 B ~ 6 D を得た。

(色材を含む記録液の製造)

{記録液 6 A}

下記組成の記録液 6 A を調製した。

【0102】

インク組成

- ・ インク染料（Y、M、CまたはBk）：5部
- ・ エチレングリコール：10部
- ・ ポリエチレングリコール：10部
- ・ 水：75部

インク染料

Y：C. I. アシッドイエロー23

M：C. I. アシッドレッド52

C：C. I. ダイレクトブルー199

Bk：C. I. フードブラック2

{記録液6B}

下記組成の記録液6Bを調製した。

【0103】

インク組成

- ・ インク染料（Y、M、CまたはBk）：5部
- ・ エチレングリコール：10部

ポリエチレングリコール：10部

アセチレノールEH（川研ファインケミカル工業製）：2部

- ・ 水：73部

インク染料

Y：C. I. アシッドイエロー23

M：C. I. アシッドレッド52

C：C. I. ダイレクトブルー199

Bk：C. I. フードブラック2

（実施例36～44）

液体組成物、記録液、記録媒体及び被覆層形成方法を表9、10及び11に示した組み合わせで下記評価を行った。

【0104】

（評価方法）

（印字）

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置（キヤノン製 B J F 6 6 0）を用いて下記組成のカラーインクの単色印字（1 0 0 %）と 2 次色印字（2 0 0 %）を行った。

（被覆層形成：インクジェット方法）

上記色材を含む記録液の印字後、5 秒及び 6 0 秒後に各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うように同じ方法で液体組成物のベタ印字（2 0 0 %）を行った。

（被覆層形成：塗布方式）

上記色材を含む記録液の印字後、5 秒及び 6 0 秒後に各色インクのベタ印字を行った部位を完全に覆うようにロールコーターで液体組成物を 2 0 g / m²付与した。

（耐ガス性）

上記で作成したブラック単色ベタ部（1 0 0 %）を、オゾン曝露試験機（スガ試験機社製）に入れて、2 3 ℃、6 0 % R H の条件下で、濃度 3 p p m のオゾン中に 6 時間曝露し、耐ガス性をオゾン暴露試験後の画像濃度変化率（%）で評価した。

耐ガス性（%）=（オゾン暴露試験後画像濃度 / オゾン暴露試験前の画像濃度）× 1 0 0（%）

（被覆層のべとつき）

上記で作成した被覆層形成後の画像記録物のべとつき感を下記基準で評価した。

◎：被覆層形成後 20 秒後でべとつき感がない。

○：被覆層形成後 20 秒後でべとつき感は若干有るものの、60 秒後ではなくなる。

×：被覆層形成後 60 秒後でべとつき感がある。

（発色性）

上記で作成した被覆層形成後の画像記録物の黒インク単色ベタ部（1 0 0 %）の OD を測定（X-Rite 社製、3 1 0 T R）した。

(にじみ)

上記で作成したベタ画像の縁部のにじみを下記基準で目視評価した。

○: 2次色ベタ印字(200%)でにじみは発生していない。

△: 単色ベタ印字(100%)でにじみは発生していない。

×: 単色ベタ印字(100%)でにじみが発生している。

(ビーディング)

上記で作成したベタ画像のビーディングを下記基準で目視評価した。

○: 2次色ベタ印字(200%)でビーディングは発生していない。

△: 単色ベタ印字(100%)でビーディングは発生していない。

×: 単色ベタ印字(100%)でビーディングが発生している。

【0105】

【表9】

表9

| 液体組成物 | 6A | 6B | 6C |
|-------|-------|-------|-------|
| St/AA | 70/30 | 62/38 | 55/45 |
| 酸価 | 206 | 252 | 297 |
| 分子量 | 10500 | 9千 | 1万3千 |

【0106】

【表10】

表10

| 記録媒体 | 6A | 6B | 6C | 6D |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| アルミナ水和物 | 6A | 6B | 6C | 6D |
| BET表面積(m^2/g) | 175 | 198 | 212 | 130 |
| 細孔容積(ml/g) | 0.65 | 0.57 | 0.52 | 0.72 |

【0107】

【表 11】

表 11

| 実施例 | 実施例 36 | 実施例 37 | 実施例 38 | 実施例 39 | 実施例 40 | 実施例 41 | 実施例 42 | 実施例 43 | 実施例 44 |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 液体組成物 | 6A | 6B | 6B | 6B | 6B | 6C | 6A | 6A | 6C |
| 記録液 | 6A | 6A | 6B | 6A | 6A | 6B | 6A | 6A | 6A |
| 記録媒体 | 6A | 6B | 6B | 6C | 6D | 6B | 6A | 6C | 6B |
| K α 1 | 0.9 | 0.9 | 1 | 0.5 | 1.5 | 0.8 | 0.9 | 0.3 | 1.8 |
| K α 2 | 2.5 | 1.5 | 1 | 0.6 | 3 | 1 | 2.5 | 0.6 | 1.5 |
| K α 1/K α 2 | 0.36 | 0.60 | 1.00 | 0.83 | 0.50 | 0.80 | 0.36 | 0.50 | 1.20 |
| 被覆層形成方法 (5秒後) | IJ | IJ | IJ | IJ | IJ | IJ | RC | IJ | IJ |
| 耐ガス性 | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% |
| べとつき感 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| OD | 2.09 | 2.21 | 1.88 | 2.19 | 1.98 | 2.01 | 2.09 | 2.38 | 1.69 |
| ビーディング | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| にじみ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 被覆層形成方法 (60秒後) | IJ | IJ | IJ | IJ | IJ | IJ | RC | IJ | IJ |
| 耐ガス性 | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% | 99% |
| べとつき感 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| OD | 2.10 | 2.19 | 2.26 | 2.39 | 2.02 | 2.03 | 2.14 | 2.46 | 1.77 |
| ビーディング | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| にじみ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

IJ: インクジェット

RC: ロールコート

【0108】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、ノズル目詰まりを発生することなく、耐ガス性、耐擦性に優れた低ランニングコストで小型化、高速化が容易な画像記録物形成方法を提供することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像品位、耐ガス性、耐擦性に優れた画像記録物を、被覆層形成用の液体の使用によるインクジェット記録装置のノズル目詰まりの発生を防止でき、かつ小型化された装置によっても形成可能である画像記録物の形成方法を提供すること

【解決手段】 カルボン酸塩を有する高分子が水性媒体に溶解した状態で含有される液体組成物を記録媒体のインクジェット記録方法により記録されたインク受容層から形成された画像面に付与し、インク受容層に含まれる多価金属イオンの作用により高分子を液体組成物中から不溶化させて画像面を被覆する被覆層を形成することで、被覆層形成部に耐ガス性や耐擦性を付与し、また汚れ付着を防止する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 6 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 大 田 区 下 丸 子 3 丁 目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社